

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-057635

(43)Date of publication of application : 26.02.2003

(51)Int.Cl.

G02F 1/1335
B29C 55/06
G02B 5/30
G02F 1/13357
// B29K 29:00
B29L 7:00
B29L 11:00

(21)Application number : 2001-247210

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 16.08.2001

(72)Inventor : TAGUCHI KEIICHI

(54) LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a liquid crystal display device wherein the yield and productivity of a polarizing plate and a $\lambda/4$ plate used for a bend alignment cell or a HAN mode are enhanced, waste is reduced, reduction of thickness is attained and light leakage due to the deviation of layering angle caused when the roll-shaped quarter wave plate and a roll-shaped linearly polarizing film are laminated is reduced and to provide a manufacturing method therefor.

SOLUTION: The reflection type liquid crystal display device consists of a liquid crystal cell having a nematic liquid crystal layer encapsulated between a pair of substrates with transparent electrodes having alignment layers on the surfaces thereof, the $\lambda/4$ plate consisting of polymer films and the polarizing plate. The angle of the alignment vector of the nematic liquid crystal relative to the substrate is changed by the change of voltage applied to the liquid crystal cell. The $\lambda/4$ plate and the polarizing plate are formed by punching out a roll formed by integrally sticking the roll-shaped $\lambda/4$ plate and the roll-shaped polarizing plate whose absorption axis is inclined against the longitudinal direction by 45° to each other.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.09.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-57635

(P2003-57635A)

(43) 公開日 平成15年2月26日 (2003. 2. 26)

(51) IntCl.⁷

識別記号

F I

テ-マ-ト (参考)

G 0 2 F 1/1335

5 1 0

G 0 2 F 1/1335

5 1 0

2 H 0 4 9

B 2 9 C 55/06

B 2 9 C 55/06

2 H 0 9 1

G 0 2 B 5/30

G 0 2 B 5/30

4 F 2 1 0

G 0 2 F 1/13357

G 0 2 F 1/13357

// B 2 9 K 29:00

B 2 9 K 29:00

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2001-247210(P2001-247210)

(22) 出願日

平成13年8月16日 (2001. 8. 16)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 田口 慶一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶表示装置およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ベント配向セルやHANモードに用いられる偏光板及び $\lambda/4$ 板の得率及び生産性を上げ、廃棄物を減少させ、薄膜化させた液晶表示装置、更にはロール状の $\lambda/4$ 板とロール状の直線偏光膜とを積層する際に、積層角度がずれることにより生じる光漏れが改善された液晶表示装置とその製造方法を提供する。

【解決手段】 一对の表面に配向膜を有する透明電極付き基板の間に、ネマチック液晶の層が封入されてなる液晶セルと、ポリマーフィルムからなる $\lambda/4$ 板と、偏光板とからなり、ネマチック液晶の配向ベクトルの基板に対する角度が液晶セルに付与される電圧の変化により変化する反射型液晶表示装置において、該 $\lambda/4$ 板および該偏光板が、ロール状の $\lambda/4$ 板と吸収軸が長手方向に対し 45° 傾斜しているロール状偏光板とが貼り合わされて一体化されたロールから打ち抜かれて形成されている。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一对の表面に配向膜を有する透明電極付き基板の間に、少なくともネマチック液晶の層が封入されてなる液晶セルと、一枚以上のポリマーフィルムからなる $\lambda/4$ 板と、偏光板とが設けられており、且つネマチック液晶の配向ベクトルの基板に対する角度が液晶セルに付与される電圧の変化により変化する反射型液晶表示装置において、

該 $\lambda/4$ 板および該偏光板が、ロール状の $\lambda/4$ 板と吸収軸が長手方向に対し 45° 傾斜しているロール状偏光板とが貼り合わせられて一体化されたロールから打ち抜いたものであることを特徴とする液晶表示装置。

【請求項2】 一对の表面に配向膜を有する透明電極付き基板の間に、少なくともネマチック液晶の層が封入されてなる液晶セルと、一枚以上のポリマーフィルムからなる $\lambda/4$ 板と、偏光板とが設けられており、そしてネマチック液晶の層がベンド配向を示すものであり、且つネマチック液晶の配向ベクトルの基板に対する角度が液晶セルに付与される電圧の変化により変化する反射型液晶表示装置において、

該 $\lambda/4$ 板および該偏光板が、ロール状の $\lambda/4$ 板と吸収軸が長手方向に対し 45° 傾斜しているロール状偏光板とが貼り合わせられて一体化されたロールから打ち抜いたものであることを特徴とする液晶表示装置。

【請求項3】 ロール状偏光板が、偏光膜の少なくとも片面に保護膜が貼り合わせられており、保護膜の遅相軸と偏光膜の吸収軸との角度が実質的に 45° であることを特徴とする偏光板である請求項1または2に記載の液晶表示装置。

【請求項4】 ロール状偏光板が、連続的に供給されるポリビニルアルコールフィルムの両端を保持手段により保持し、該保持手段をフィルムの長手方向に進行させつつ張力を付与して延伸して作成されたものであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項5】 ロール状偏光板が、連続的に供給されるポリビニルアルコールフィルムの一方端の実質的な保持開始点から実質的な保持解除点までの保持手段の軌跡 L_1 及び該ポリビニルアルコールフィルムのもう一端の実質的な保持開始点から実質的な保持解除点までの保持手段の軌跡 L_2 と、二つの実質的な保持解除点の距離 W が、下記式(1)を満たし、かつ該ポリビニルアルコールフィルムの支持性を保ち、該ポリビニルアルコールフィルムを揮発分率が5%以上の状態を存在させて延伸し、その後収縮させ揮発分率を低下させて作製されたものであることを特徴とする請求項4に記載の液晶表示装置。

式(1): $|L_2 - L_1| > 0.4W$

【請求項6】 ロール状偏光板が、ポリビニルアルコールフィルムを揮発分率が10%以上の雰囲気下で2～1

0倍に一旦延伸した後、10%以上収縮させることにより作成され、かつ作成された偏光板のフィルム長手方向と透過軸方向の傾斜角が 45° であることを特徴とする請求項5に記載の液晶表示装置。

【請求項7】 液晶セルと偏光板との間に光学補償層が設けられていることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項8】 反射防止層が設けられていることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項9】 一对の表面に配向膜を有する透明電極付き基板の間に、少なくともネマチック液晶の層が封入されてなる液晶セルと、一枚以上のポリマーフィルムからなる $\lambda/4$ 板と、偏光板とからなり、且つネマチック液晶の配向ベクトルの基板に対する角度が、液晶セルに付与される電圧の変化により変化する反射型液晶表示装置の製造方法において、

ロール状の $\lambda/4$ 板と吸収軸が長手方向に対し 45° 傾斜しているロール状偏光板とが貼り合わせられて一体化したロールから、 $\lambda/4$ 板と該偏光板との一体チップを打ち抜き、該チップの $\lambda/4$ 板側の面と該液晶セルとを貼り合わせることを特徴とする液晶表示装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、反射型液晶表示装置、特にベンド配向の形成が可能な液晶セルを有する液晶表示装置に関する。更には、偏光板の吸収軸が長手方向に対し傾斜しているロール状偏光板を用いた反射型液晶表示装置およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】日本語ワードプロセッサやデスクトップパソコン等のOA機器の表示装置の主流であるCRTは、薄型軽量、低消費電力という大きな利点をもった液晶表示装置に置き替わってきている。現在普及している液晶表示装置(以下LCDと称す)の多くは、ねじれネマチック液晶を用いている。このような液晶を用いた表示方式としては、複屈折モードと旋光モードとの2つの方式に大別できる。

【0003】複屈折モードを用いたLCDは、液晶分子配列がねじれ角 90° を超えるねじれを示すもので、急峻な電気光学特性をもつため、能動素子(薄膜トランジスタやダイオード)が無くても単純なマトリクス状の電極構造でも時分割駆動により大容量の表示が得られる。しかし、応答速度が遅く(数百ミリ秒)、諧調表示が困難という欠点を持ち、能動素子を用いた液晶表示装置(TFT-LCDやMIM-LCDなど)の表示性能を越えるまでにはいたらない。

【0004】TFT-LCDやMIM-LCDには、液晶分子の配列状態が 90° ねじれる旋光モードの表示方式(TN型液晶表示装置)が用いられている。この表示

(3)

3

方式は、応答速度が数+ミリ秒程度であり、高い表示コントラストを示すことから他の方式のLCDと比較して最も有力な方式である。しかし、ねじれネマティック液晶を用いているために、表示方式の原理上、見る方向によって表示色や表示コントラストが変化するという視角特性上の問題があり、CRTの表示性能を越えるまでにはいたらない。

【0005】図1に、TN型液晶表示装置用の液晶セルの拡大断面図を示す。この液晶セルは、透明電極を有する基板14a、14bの間に形成された同一平面で非対称のディレクタ領域(場)12(液晶層を構成する)を有する。基板と接しているディレクタ(即ち配向ベクトル;液晶分子の配向方向を示す(一般に長軸方向の)単位ベクトル)を、表面接触ディレクタ16と呼ぶ。他のどのディレクタも、バルクディレクタ13と呼ぶ。液晶セル11の各位置における複屈折と光透過の程度は、光線と光線が進む付近のディレクタとの角度の関数である。最小の複屈折は、光線が付近のディレクタに対して平行に進む時に発生し、一方、最大の複屈折は、光線が付近のディレクタに垂直に進む時に発生する。例えば、液晶セル11を角度15で通過する光線18は、光線18の方向が大多数のディレクタ13及び16とある程度平行の関係にあるので、最小の有効複屈折を示す。しかしながら、液晶セル11を反対側の角度15で通過する光線17は、光線17の方向が大多数のディレクタ13及び16とほぼ非平行の関係にあるので、最大の有効複屈折を示す。

【0006】複屈折の増加は当然レターデーションの増加を与えるので、液晶表示装置の視角に依存する表示画像の色やコントラストの変化が発生する。

【0007】上記の視角特性を改善する(視野角を拡大する)ため、位相差膜(光学補償シート)を偏光板とTN-液晶セルとの間に設置することが考えられ、これまでも、種々の光学補償シートが提案されている。光学補償シートの設置は、ある程度視野角の拡大をもたらしたが、CRT代替を検討するほどの広い視野角は実現していない。

【0008】最近、本質的に視野角の拡大が可能な液晶セルが、提案されていた(例、特開平7-84254号公報、フラットパネルディスプレイ(150~154頁、1995)及び米国特許第5410422号明細書)。上記液晶セルは、ベンド配向可能な液晶を有し、対称のセルである。図2に、上記液晶セルの拡大断面図を示す。この液晶セルは、透明電極を有する基板24a、24bの間に形成された「自己補償」ディレクタ領域(場)22a、22b(液晶層を構成する)を有する。この二つのディレクタ領域は、透明電極を有する基板24a、24bの途中の中心線23に関して対称に配置されている。ディレクタ領域(場)22a、22bは、表面接触ディレクタ26a、26bと、バルクディ

4

レクタ28a、28bを、それぞれ有する。例えば、透明電極を有する基板24a、24bが、自己補償ディレクタ領域22a、22bを維持する電圧を受けており、この状態で、液晶セル21を角度29で通過する光線27は、ディレクタ領域22aでは、光線27の方向が大多数のディレクタ26a及び28aとある程度平行の関係にあるので、このディレクタ領域22aでは最小の有効複屈折(即ち、最小のレターデーション)を示し、そして、光線27は、ディレクタ領域22bでは光線27の方向が大多数のディレクタ26b及び28bとほぼ非平行の関係にあるので、この領域22bでは最小の有効複屈折(即ち、最小のレターデーション)を示す。従って、液晶セル21を角度29で通過する光線27については、有効複屈折はディレクタ領域22aでは小さくなっているが、ディレクタ領域22bでは大きくなっている。従って、全体の有効複屈折は、光の入射角度が変化しても、その変化は少ない。また、液晶セル21を反対側の角度29で通過する光線20についても、光線27と同様な効果が得られる。

【0009】前述のように、ベンド配向を形成することができる液晶を用いた液晶セル(以下、ベンド配向セルとも言う)は、対称セルであり、本質的に拡大した視野角を示す。しかしながら、上記複屈折は補償しなければならず、前記のフラットパネルディスプレイ(150~154頁、1995)及び米国特許第5410422号明細書には、負の複屈折補償板あるいは二軸延伸ポリマーフィルムの使用が記載されている。

【0010】さらに、第42回春の応用物理学会(29a-SZC-20、1995年)に見られるように、この考え方を反射型LCDに応用したHANモード(Hybrid-aligned-nematic mode)の液晶セルが提案されている。即ち、このHANモード液晶セルは、上記ベンド配向セルの上側(即ち、ディレクタ領域22a)を利用している。図3に、上記HANモード液晶セルの拡大断面図を示す。ディレクタ領域32は、透明電極を有する基板33a、33bの間に形成されている。ディレクタ領域32は、表面接触ディレクタ36とバルクディレクタ38を有する。液晶セル31を角度35で通過する光線34は、大多数のディレクタ36及び38とほぼ非平行の関係にあるので、最大の有効複屈折を示し、そして、基板33bで反射した光線35は、大多数のディレクタ36及び38とある程度平行の関係にあるのでより低い複屈折を示す。光線34と反射した光線34により得られる有効負屈折は、上記ベンド液晶セルにおけるのと同様なものである。

【0011】このようなHANモード液晶セルには、 $\lambda/4$ 板と偏光膜とを組み合わせて使用する場合が多い。 $\lambda/4$ 板と偏光膜とを、 $\lambda/4$ 板の面内の遅相軸と偏光膜の透過軸との角度が実質的に45°になるように傾けて貼り合わされている。このため、 $\lambda/4$ 板もしくは偏光

(4)

5

板のどちらかを、ロール状態から 45° 方向に打ち抜き、貼り合わせる必要がある。しかしながら 45° 方向に打ち抜いたときには、ロールの端付近で使用できない部分が発生し、特に大サイズでは、得率が小さくなるという問題があった。また、廃棄物が増えるという問題があった。更に、貼り合わせる際、偏光板と $\lambda/4$ 板をパネル毎に貼り合わせる必要があり、煩雑であった。また、偏光板の保護膜は、通常 $40\sim 80\mu\text{m}$ の厚みがあり、 $\lambda/4$ 板と貼り合わせた際の厚みは $200\mu\text{m}$ 以上となりかなりの厚みを有していた。更に、複数のフィルムを、角度を厳密に調整しながら積層する製造工程が必要で、角度がずれることにより光漏れが生じ、黒部の色表示が黄もしくは青になる現象があった。

【0012】従来から、フィルム搬送方法に対しポリマーの配向軸を所望の角度傾斜させる方法がいくつか提案されている。特開2000-9912号公報において、プラスチックフィルムを横または縦に一軸延伸しつつ、その延伸方向の左右を異なる速度で前期延伸方向とは相違する縦または横方向に引っ張り延伸して、配向軸を前記一軸延伸方向に対し傾斜させることが提案されている。また、特開平3-182701号公報において、連続フィルムの左右両耳端に走行方向と θ の角度をなす左右対のフィルム保持ポイントを複数対有し、フィルムの走行につれて、各々の対ポイントが θ の方向に延伸できる機構により、フィルムの走行方向に対し任意の角度 θ の延伸軸を有するフィルムを製造する方法が提案されている。更に、特開平2-113920号公報において、フィルムの両端部を、所定走行区間内におけるチャックの走行距離が異なるようにより配置されたテンターレール上を走行する2列のチャック間に把持して走行させることによりフィルムの長さ方向と斜交する方向に延伸する製造方法が提案されている。しかしながら、これらの方法では、左右で搬送速度差をつけねばならず、これに起因するツレシワ、フィルム寄りが発生し、偏光板には不都合であり、更に望ましい傾斜角度(45°)を得ることが困難であった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、反射型液晶表示装置、特にベンド配向セル、中でもHANモードセルと組み合わせて用いられる偏光板と $\lambda/4$ 板について、それぞれ打ち抜き、 45° 傾けて貼り合わせる無駄を省けないか検討してきた。その結果、偏光板の吸収軸を傾け、ロール形態どうしで $\lambda/4$ と貼り合わせられることにより上記問題が解決できることが分った。本発明の目的は、反射型液晶表示装置、特にベンド配向セル、中でもHANモードに用いられる偏光板及び $\lambda/4$ 板の得率、生産性を上げ、廃棄物を減少させ、薄膜化させた液晶表示装置を提供することにある。本発明の他の目的は、ロール状の $\lambda/4$ 板とロール状の直線偏光膜とを積層するさいに、積層角度がずれることにより生じる光漏

6

れが改善された液晶表示装置を提供することにある。本発明の他の目的は、上記液晶表示装置の製造方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、以下の液晶表示装置およびその製造方法により達成される。

1. 一対の表面に配向膜を有する透明電極付き基板の間に、少なくともネマチック液晶の層が封入されてなる液晶セルと、一枚以上のポリマーフィルムからなる $\lambda/4$ 板と、偏光板とが設けられており、且つネマチック液晶の配向ベクトルの基板に対する角度が液晶セルに付与される電圧の変化により変化する反射型液晶表示装置において、該 $\lambda/4$ 板および該偏光板が、ロール状の $\lambda/4$ 板と吸収軸が長手方向に対し 45° 傾斜しているロール状偏光板とが貼り合わせられて一体化されたロールから打ち抜いたものであることを特徴とする液晶表示装置。
2. 一対の表面に配向膜を有する透明電極付き基板の間に、少なくともネマチック液晶の層が封入されてなる液晶セルと、一枚以上のポリマーフィルムからなる $\lambda/4$ 板と、偏光板とが設けられており、そしてネマチック液晶の層がベンド配向を示すものであり、且つネマチック液晶の配向ベクトルの基板に対する角度が液晶セルに付与される電圧の変化により変化する反射型液晶表示装置において、該 $\lambda/4$ 板および該偏光板が、ロール状の $\lambda/4$ 板と吸収軸が長手方向に対し 45° 傾斜しているロール状偏光板とが貼り合わせられて一体化されたロールから打ち抜いたものであることを特徴とする液晶表示装置。
3. ロール状偏光板が、偏光膜の少なくとも片面に保護膜が貼り合わせられており、保護膜の遅相軸と偏光膜の吸収軸との角度が実質的に 45° であることを特徴とする偏光板である上記1または2に記載の液晶表示装置。
4. ロール状偏光板が、連続的に供給されるポリビニルアルコールフィルムの両端を保持手段により保持し、該保持手段をフィルムの長手方向に進行させつつ張力を付与して延伸して作成されたものであることを特徴とする上記1～3のいずれかに記載の液晶表示装置。
5. ロール状偏光板が、連続的に供給されるポリビニルアルコールフィルムの一方端の実質的な保持開始点から実質的な保持解除点までの保持手段の軌跡L1及び該ポリビニルアルコールフィルムのもう一端の実質的な保持開始点から実質的な保持解除点までの保持手段の軌跡L2と、二つの実質的な保持解除点の距離Wが、下記式(1)を満たし、かつ該ポリビニルアルコールフィルムの支持性を保ち、該ポリビニルアルコールフィルムを揮発分率が5%以上の雰囲気下で延伸し、その後収縮させ揮発分率を低下させて作成されたものであることを特徴とする上記4に記載の液晶表示装置。

$$\text{式(1)}: |L2 - L1| > 0.4W$$

(5)

7

6. ロール状偏光板が、ポリビニルアルコールフィルムを揮発分率が10%以上の雰囲気下で2〜10倍に一旦延伸した後、10%以上収縮させることにより作成され、かつ作成された偏光板のフィルム長手方向と透過軸方向の傾斜角が45°であることを特徴とする上記5に記載の液晶表示装置。

7. 液晶セルと偏光板との間に光学補償層が設けられていることを特徴とする上記1〜6のいずれかに記載の液晶表示装置。

8. 反射防止層が設けられていることを特徴とする上記1〜7のいずれかに記載の液晶表示装置。

9. 一对の表面に配向膜を有する透明電極付き基板の間に、少なくともネマチック液晶の層が封入されてなる液晶セルと、一枚以上のポリマーフィルムからなる $\lambda/4$ 板と、偏光板とからなり、且つネマチック液晶の配向ベクトルの基板に対する角度が、液晶セルに付与される電圧の変化により変化する反射型液晶表示装置の製造方法において、ロール状の $\lambda/4$ 板と吸収軸が長手方向に対し45°傾斜しているロール状偏光板とが貼り合わせられて一体化したロールから、 $\lambda/4$ 板と該偏光板との一体チップを打ち抜き、該チップの $\lambda/4$ 板側の面と該液晶セルとを貼り合わせることを特徴とする液晶表示装置の製造方法。

【0015】

【発明の実施の形態】以下本発明をさらに詳細に説明する。

<液晶セル>液晶セルは、一般に一对の表面に配向膜が形成された透明電極を有する基板、そしてその基板間に封入されたネマチック液晶の層からなる。ベンド配向セルでは、一般に電圧が付与された液晶セル内でベンド配向をすることができる液晶を使用する。そしてネマチック液晶の配向ベクトルの基板に対する角度が、液晶セルに付与される電圧の変化により変化する。通常、ネマチック液晶の配向ベクトルの基板に対する角度が、液晶セルに付与される電圧の増加により増加し、複屈折が低下する。この複屈折の変化により画像が与えられる。

【0016】本発明のHANモード反射型LCDに使用されるネマチック液晶は、一般に電圧付与によりハイブリッド配列を形成することができる液晶である。HANモードは、すでに液晶表示装置の分野において良く知られている。HANモードセルは、図3に示すように、下側基板がベンド配向セルの中心線の位置に配置された構造である。そして下側基板の配向膜は、ネマチック液晶をホメオトロピック配向させることができる層である。そのような配向膜の例としては、無機蒸着膜、界面活性剤の層、有機シランの層等を挙げることができる。

【0017】<偏光板>吸収軸が長手方向に対し45°傾斜しているロール状偏光板について説明する。図4および図5に、ポリマーフィルムを斜め延伸する方法の例が、概略平面図として示されている。延伸方法は、

8

(a)で示される原反フィルムを矢印(イ)方向に導入する工程、(b)で示される幅方向延伸工程、及び

(c)で示される延伸フィルムを次工程、即ち(ロ)方向に送る工程を含む。以下「延伸工程」と称するときは、これらの(a)〜(c)工程を含んで、延伸方法を行うための工程全体を指す。フィルムは(イ)の方向から連続的に導入され、上流側から見て左側の保持手段にB1点で初めて保持される。この時点ではいまだ一方のフィルム端は保持されておらず、幅方向に張力は発生しない。つまり、B1点は実質的な保持開始点(以下、「実質保持開始点」という)には相当しない。実質保持開始点は、フィルム両端が初めて保持される点で定義される。実質保持開始点は、より下流側の保持開始点A1と、A1から導入側フィルムの中心線51(図4)または61(図5)に略垂直に引いた直線が、反対側の保持手段の軌跡53(図4)または63(図5)と交わる点C1の2点で示される。この点を起点とし、両端の保持手段を実質的に等速度で搬送すると、単位時間ごとにA1はA2、A3…Anと移動し、C1は同様にC2、C3…Cnに移動する。つまり同時点に基準となる保持手段が通過する点AnとCnを結ぶ直線が、その時点での延伸方向となる。

【0018】この方法では、図4、図5のようにAnはCnに対し次第に遅れてゆくため、延伸方向は、搬送方向垂直から徐々に傾斜していく。本発明の実質的な保持解除点(以下、「実質保持解除点」という)は、より上流で保持手段から離脱するCx点と、Cxから次工程へ送られるフィルムの中心線52(図4)または62(図5)に略垂直に引いた直線が、反対側の保持手段の軌跡54(図4)または64(図5)と交わる点Ayの2点で定義される。最終的なフィルムの延伸方向の角度は、実質的な延伸工程の終点(実質保持解除点)での左右保持手段の行程差Ay-Ax(すなわち|L1-L2|)と、実質保持解除点の距離W(CxとAyの距離)との比率で決まる。従って、延伸方向が次工程への搬送方向に対しなす傾斜角 θ は

$$\tan \theta = W / (A_y - A_x) \text{、即ち、}$$

$$\tan \theta = W / |L_1 - L_2|$$

を満たす角度である。図4及び図5の上側のフィルム端は、Ay点の後も58(図4)または68(図5)まで保持されるが、もう一端が保持されていないため新たな幅方向延伸は発生せず、58および68は本発明の実質保持解除点ではない。

【0019】以上のように、フィルムの両端にある実質保持開始点は、左右各々の保持手段への単純な噛み込み点ではない。二つの実質保持開始点は、上記で定義したことをより厳密に記述すれば、左右いずれかの保持点と他の保持点とを結ぶ直線がフィルムを保持する工程に導入されるフィルムの中心線と略直交している点であり、かつこれらの二つの保持点が最も上流に位置するものと

(6)

9

して定義される。同様に、二つの実質保持解除点は、左右いずれかの保持点と他の保持点とを結ぶ直線が、次工程に送りだされるフィルムの中心線と略直交している点であり、しかもこれら二つの保持点が最も下流に位置するものとして定義される。ここで、略直交とは、フィルムの中心線と左右の実質保持開始点、あるいは実質保持解除点を結ぶ直線が、 $90 \pm 0.5^\circ$ であることを意味する。

【0020】テンター方式の延伸機を用いて本発明のように左右の行程差を付けようとする場合、レール長などの機械的制約により、しばしば保持手段への噛み込み点と実質保持開始点に大きなずれが生じたり、保持手段からの離脱点と実質保持解除点に大きなずれが生ずることがあるが、上記定義する実質保持開始点と実質保持解除点間の工程が式(1)の関係を満たしていれば目的は達成される。

【0021】上記において、得られる延伸フィルムにおける配向軸の傾斜角度は、(c)工程の出口幅Wと、左右の二つの実質的保持手段の行程差 $|L1-L2|$ の比率で制御、調整することができる。本発明に用いられる偏光膜では、長手方向に対し 45° 配向したフィルムが求められる。この場合、 45° に近い配向角を得るために、下記式(2)を満たすことが好ましく、

$$\text{式(2)} \quad 0.9W < |L1-L2| < 1.1W$$

さらに好ましくは、下記式(3)を満たすことが好ましい。

$$\text{式(3)} \quad 0.97W < |L1-L2| < 1.03W$$

【0022】具体的な延伸工程の構造は、式(1)を満たす限り、図4～9に例示するように、設備コスト、生産性を考慮して任意に設計できる。

【0023】延伸工程へのフィルム導入方向(イ)と、次工程へのフィルム搬送方向(ロ)のなす角度は、任意の数値が可能であるが、延伸前後の工程を含めた設備の総設置面積を最小にする観点からは、この角度は小さい方がよく、 3° 以内が好ましく、 0.5° 以内がさらに好ましい。例えば図4、図7に例示するような構造で、この値を達成することができる。このようにフィルム進行方向が実質的に変わらない方法では、保持手段の幅を拡大するのみでは、本発明で用いられる偏光膜として好ましい長手方向に対して 45° の配向角を得るのは困難である。そこで、図4の如く、一旦延伸した後、収縮させる工程を設けることで、 $|L1-L2|$ を大きくすることができる。延伸率は $1.1 \sim 10.0$ 倍が望ましく、より望ましくは $2 \sim 10$ 倍であり、その後の収縮率は 10% 以上が望ましい。また、図7に示すように、延伸-収縮を複数回繰り返すことも、 $|L1-L2|$ を大きくできるため好ましい。

【0024】また、延伸工程の設備コストを最小に抑える観点からは、保持手段の軌跡の屈曲回数、屈曲角度は小さい程良い。この観点からは、図5、図6、図8に例

10

示する如くフィルム両端を保持する工程の出口におけるフィルムの進行方向と、フィルムの実質延伸方向のなす角が、 $20 \sim 70^\circ$ 傾斜するようにフィルム進行方向をフィルム両端を保持させた状態で屈曲させることが好ましい。

【0025】両端を保持しつつ張力を付与しフィルムを延伸する装置としては、いわゆる図4～図8のようなテンター装置が好ましい。また、従来型の2次元的なテンターの他に、図9のように螺旋状に両端の保持手段に行路差を付ける延伸工程を用いることもできる。

【0026】テンター型の延伸機の場合、クリップが固定されたチェーンがレールに沿って進む構造が多いが、左右不均等な延伸方法をとると、結果的に図1及び2に例示される如く、工程入口、出口でレールの終端がずれ、左右同時に噛み込み、離脱をしなくなることがある。この場合、実質工程長 $L1$ 、 $L2$ は、上に述べたように単純な噛み込み-離脱間の距離ではなく、既に述べたように、あくまでフィルムの両端を保持手段が保持している部分の行程長である。

【0027】延伸工程出口でフィルムの左右に進行速度差があると、延伸工程出口におけるシワ、寄りが発生するため、左右のフィルム保持手段の搬送速度差は、実質的に同速度であることが求められる。速度差は好ましくは 1% 以下であり、さらに好ましくは 0.5% 未満であり、最も好ましくは 0.05% 未満である。ここで述べる速度とは、毎分当たり左右各々の保持手段が進む軌跡の長さのことである。一般的なテンター延伸機等では、チェーンを駆動するスプロケット歯の周期、駆動モータの周波数等に応じ、秒以下のオーダーで発生する速度ムラがあり、しばしば数%のムラを生ずるが、これらはここで述べた速度差には該当しない。

【0028】また、左右の行程差が生じるに従って、フィルムにシワ、寄りが発生する。この問題を解決するために、本発明では、ポリマーフィルムの支持性を保ち、揮発分率が 5% 以上の状態を存在させて延伸、その後収縮させ揮発分率を低下させることを特徴としている。揮発分を含有させる方法としては、フィルムをキャストし溶剤・水を含有させる、延伸前に溶剤・水などに浸漬・塗布・噴霧する、延伸中に溶剤・水を塗布することなどが上げられる。ポリビニルアルコールなどの親水性ポリマーフィルムは、高温高湿雰囲気下で水を含有するので、高湿雰囲気下で調湿後延伸、もしくは高湿条件下で延伸することにより揮発分を含有させることができる。これらの方法以外でも、ポリマーフィルムの揮発分を 5% 以上にさせることができれば、いかなる手段を用いても良い。

【0029】好ましい揮発分率は、ポリマーフィルムの種類によって異なる。揮発分率の最大は、ポリマーフィルムの支持性を保つ限り可能である。ポリビニルアルコールでは揮発分率として $10\% \sim 100\%$ が好ましい。

(7)

11

セルロースアシレートでは、10%~200%が好ましい。

【0030】また、延伸ポリマーフィルムの収縮は、延伸時・延伸後のいずれの工程でも行って良い。フィルムを収縮させる手段としては、温度を掛けることにより、揮発分を除去する方法などが挙げられるが、フィルムを収縮させればいかなる手段を用いても良い。

【0031】このように、(i)少なくともフィルム幅方向に1.1~20.0倍に延伸し、(ii)フィルム両端の保持装置の長手方向進行速度差を1%以下とし、

(iii)フィルム両端を保持する工程の出口におけるフィルムの進行方向とフィルムの実質的延伸方向のなす角が、20~70°傾斜するようにフィルム進行方向をフィルム両端を保持させた状態で屈曲させ、(iv)ポリマーフィルムの支持性を保ち、揮発分率が5%以上の状態を存在させて延伸、その後収縮させ揮発分率を低下させる、ことからなる延伸方法は、本発明で用いられる好ましい態様である。

【0032】保持手段の軌跡を規制するルールには、しばしば大きい屈曲率が求められる。急激な屈曲によるフィルム把持手段同士の干渉、あるいは局所的な応力集中を避ける目的から、屈曲部では把持手段の軌跡が円弧を描くようにすることが望ましい。

【0033】延伸前のフィルムの厚味は特に限定されないが、フィルム保持の安定性、延伸の均質性の観点から、1μm~1mmが好ましく、20~200μmが特に好ましい。

【0034】吸収軸の傾斜角度が長手方向に対し40~50°である偏光膜は、本発明用偏光板として好ましく用いられる。さらに好ましくは44~46°である。

【0035】延伸の対象とするポリマーフィルムに関しては特に制限はないが、偏光膜用に用いられることから、PVAが最も好ましい。PVAは、通常、ポリ酢酸ビニルをケン化したものであるが、例えば不飽和カルボン酸、不飽和スルホン酸、オレフィン類、ビニルエーテル類のように酢酸ビニルと共重合可能な成分を含有しても構わない。また、アセトアセチル基、スルホン酸基、カルボキシル基、オキシアルキレン基等を含有する変性PVAも用いることができる。

【0036】PVAのケン化度は特に限定されないが、溶解性等の観点から80~100mol%が好ましく、90~100mol%が特に好ましい。またPVAの重合度は特に限定されないが、1000~10000が好ましく、1500~5000が特に好ましい。

【0037】PVAを染色して偏光膜が得られるが、染色工程は気相または液相吸着により行われる。液相で行う場合の例として、ヨウ素を用いる場合には、ヨウ素-ヨウ化カリウム水溶液にPVAフィルムを浸漬させて行われる。ヨウ素は0.1~20g/l、ヨウ化カリウムは1~100g/l、ヨウ素とヨウ化カリウムの重量比

12

は1~100が好ましい。染色時間は30~5000秒が好ましく、液温度は5~50℃が好ましい。染色方法としては浸漬だけでなく、ヨウ素あるいは染料溶液の塗布あるいは噴霧等、任意の手段が可能である。染色工程は、本発明の延伸工程の前後いずれに置いても良いが、適度に膜が膨潤され延伸が容易になることから、延伸工程前に液相で染色することが特に好ましい。

【0038】ヨウ素の他に二色性色素で染色することも好ましい。二色性色素の具体例としては、例えばアゾ系色素、スチルベン系色素、ピラゾロン系色素、トリフェニルメタン系色素、キノリン系色素、オキサジン系色素、チアジン系色素、アントラキノン系色素等の色素系化合物をあげることができる。水溶性のものが好ましいが、この限りではない。又、これらの二色性分子にスルホン酸基、アミノ基、水酸基などの親水性置換基が導入されていることが好ましい。二色性分子の具体例としては、例えばシー・アイ・ダイレクト・イエロー12、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ39、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ72、シー・アイ・ダイレクト・レッド39、シー・アイ・ダイレクト・レッド79、シー・アイ・ダイレクト・レッド81、シー・アイ・ダイレクト・レッド83、シー・アイ・ダイレクト・レッド89、シー・アイ・ダイレクト・バイオレット48、シー・アイ・ダイレクト・ブルー67、シー・アイ・ダイレクト・ブルー90、シー・アイ・ダイレクト・グリーン59、シー・アイ・アシッド・レッド37等が挙げられ、さらに特開平1-161202号、特開平1-172906号、特開平1-172907号、特開平1-183602号、特開平1-248105号、特開平1-265205号、特開平7-261024号、の各公報記載の色素等が挙げられる。これらの二色性分子は遊離酸、あるいはアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン類の塩として用いられる。これらの二色性分子は2種以上を配合することにより、各種の色相を有する偏光子を製造することができる。偏光素子または偏光板として偏光軸を直交させた時に黒色を呈する化合物(色素)や黒色を呈するように各種の二色性分子を配合したものが単板透過率、偏光率とも優れており好ましい。

【0039】PVAを延伸して偏光膜を製造する過程では、PVAに架橋させる添加物を用いることが好ましい。特に本発明の斜め延伸法を用いる場合、延伸工程出口でPVAが十分に硬膜されていないと、工程のテンションでPVAの配向方向がずれてしまうことがあるため、延伸前工程あるいは延伸工程で架橋剤溶液に浸漬、または溶液を塗布して架橋剤を含ませるのが好ましい。架橋剤としては、米国再発行特許第232897号に記載のものが使用できるが、ホウ酸類が最も好ましく用いられる。

【0040】また、PVA、ポリ塩化ビニルを脱水、脱

(8)

13

塩素することによりポリエテン構造をつくり、共役二重結合により偏光を得るいわゆるポリビニレン系偏光膜の製造にも、この延伸法は好ましく用いることができる。

【0041】本発明で製造された偏光膜は、両面あるいは片面に保護膜を貼り付けて偏光板として用いられる。保護膜の種類は特に限定されず、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースプロピオネート等のセルロースエステル類、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリエステル等を用いることができるが、保護フィルムのレターデーション値が一定値以上であると、偏光軸と保護フィルムの配向軸が斜めにずれているため、直線偏光が楕円偏光に変化し、好ましくない。このため保護フィルムのレターデーションは低いことが好ましい。例えば、632.8nmにおいて10nm以下が好ましく、5nm以下がさらに好ましい。このような低レターデーションを得るためには、保護フィルムとして使用するポリマーはセルローストリアセテートが特に好ましい。また、ゼオネックス、ゼオノア（共に日本ゼオン（株）製）、ARTON（JSR（株）製）のようなポリオレフィン類も好ましく用いられる。その他、例えば特開平8-110402号公報あるいは特開平11-293116号公報に記載されているような非複屈折性光学樹脂材料が挙げられる。保護膜の遅相軸と偏光膜の吸収軸との角度は、実質的に45°であることが好ましい。

【0042】偏光膜と保護層との接着剤は特に限定されないが、PVA系樹脂（アセトアセチル基、スルホン酸基、カルボキシ基、オキシアルキレン基等の変性PVAを含む）やホウ素化合物水溶液等が挙げられ、中でもPVA系樹脂が好ましい。接着剤層厚みは乾燥後に0.01~10μmが好ましく、0.05~5μmが特に好ましい。

【0043】本発明の偏光板は、液晶表示装置のコントラストを高める観点から、透過率は高い方が好ましく、偏光度は高い方が好ましい。透過率は好ましくは550nmで30%以上が好ましく、40%以上がさらに好ましい。偏光度は550nmで95.0%以上が好ましく、99%以上がさらに好ましく、特に好ましくは99.9%以上である。

【0044】＜λ/4板＞本発明に用いられるλ/4板は、少なくとも波長590nmで測定したレターデーション値（Re590）が120~160nmである必要があり、単枚もしくは複数枚で構成されていても良い。好ましくは、広い波長領域でλ/4が達成され、単枚で、ロール状のポリマーフィルムであることが好ましい。

【0045】具体的には、特開平5-27118号および同5-27119号の各公報記載の、レターデーションが大きい複屈折性フィルムと、レターデーションが小さい複屈折率フィルムとを、それらの光軸が直交するよ

14

うに積層させた位相差板で、二枚のフィルムのレターデーションの差が可視光域の全体にわたりλ/4であれば、位相差板は理論的には、可視光域の全体にわたりλ/4板として機能する。また、特開平10-68816号公報に、特定波長においてλ/4となっているポリマーフィルムと、それと同一材料からなり同じ波長においてλ/2となっているポリマーフィルムとを積層させて、広い波長領域でλ/4が得られる位相差板が開示されている。特開平10-90521号公報にも、二枚のポリマーフィルムを積層することにより広い波長領域でλ/4を達成できる位相差板も用いることができる。

【0046】本発明で用いられる得に好ましいλ/4板は、単枚ポリマーフィルムで、具体的には、特開2000-137116号公報および国際公開WO00/26705号に記載の一枚のポリマーフィルムで測定波長が短いほど位相差が小さくなる位相差板である。

【0047】以下、本発明で好ましく用いられるλ/4板について詳しく説明する。λ/4板は、波長450nmで測定したレターデーション値（Re450）が100~125nmであり、かつ波長590nmで測定したレターデーション値（Re590）が120~160nmであり、そして、Re590-Re450≥2nmの関係満足する。Re590-Re450≥5nmであることがさらに好ましく、Re590-Re450≥10nmであることが最も好ましい。波長450nmで測定したレターデーション値（Re450）が108~120nmであり、波長550nmで測定したレターデーション値（Re550）が125~142nmであり、波長590nmで測定したレターデーション値（Re590）が130~152nmであり、そして、Re590-Re550≥2nmの関係を満足することが好ましい。Re590-Re550≥5nmであることがさらに好ましく、Re590-Re550≥10nmであることが最も好ましい。また、Re550-Re450≥10nmであることも好ましい。レターデーション値（Re）は、下記式に従って算出する。

$$\text{レターデーション値 (Re)} = (n_x - n_y) \times d$$

式中、 n_x は、λ/4板の面内の遅相軸方向の屈折率

（面内の最大屈折率）であり； n_y は、λ/4板の面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率であり；そして、 d は、λ/4板の厚さ（nm）である。

【0048】さらに、λ/4板は、下記式を満足する一枚のポリマーフィルムからなることが好ましい。

$$1 \leq (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \leq 2$$

式中、 n_x は、λ/4板の面内の遅相軸方向の屈折率であり； n_y は、λ/4板の面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率であり；そして、 n_z は、λ/4板の厚み方向の屈折率である。λ/4板を構成する一枚のポリマーフィルムの厚さは、5~1000μmであることが好ましく、10~500μmであることがより好ましく、40

(9)

15

～200 μ mであることがさらに好ましく、70～120 μ mであることが最も好ましい。以上のような光学的性質を有する $\lambda/4$ 板は、以下に述べる材料と方法により製造することができる。

【0049】 [$\lambda/4$ 板に用いられるポリマーフィルム] ポリマーフィルムのポリマーとしては、セルロースエステルが好ましく、セルロースの低級脂肪酸エステルがさらに好ましい。低級脂肪酸とは、炭素原子数が6以下の脂肪酸を意味する。炭素原子数は、2（セルロースアセテート）、3（セルロースプロピオネート）または4（セルロースブチレート）であることが好ましい。セルロースアセテートが特に好ましい。セルロースアセテートプロピオネートやセルロースアセテートブチレートのような混合脂肪酸エステルを用いてもよい。セルロースアセテートの平均酢化度（アセチル化度）は、45.0～62.5%であることが好ましく、55.0～61.0%であることがさらに好ましく、59.0～60.0%であることが最も好ましい。

【0050】 [レターデーション上昇剤] 各波長におけるレターデーション値を調整するため、レターデーション上昇剤をポリマーフィルムに添加することができる。レターデーション上昇剤は、ポリマー100質量部に対して、0.05～20質量部の範囲で使用する事が好ましく、0.1～10質量部の範囲で使用する事がより好ましく、0.2～5質量部の範囲で使用する事がさらに好ましく、0.5～2質量部の範囲で使用する事が最も好ましい。二種類以上のレターデーション上昇剤を併用してもよい。レターデーション上昇剤は、250～400nmの波長領域に最大吸収を有することが好ましい。レターデーション上昇剤は、可視領域に実質的に吸収を有していないことが好ましい。

【0051】 レターデーション上昇剤としては、少なくとも二つの芳香族環を有する化合物を用いることが好ましい。本明細書において、「芳香族環」は、芳香族炭化水素環に加えて、芳香族性ヘテロ環を含む。芳香族炭化水素環は、6員環（すなわち、ベンゼン環）であることが特に好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、不飽和ヘテロ環である。芳香族性ヘテロ環は、5員環、6員環または7員環であることが好ましく、5員環または6員環であることがさらに好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、最多の二重結合を有する。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子が好ましく、窒素原子が特に好ましい。芳香族性ヘテロ環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、フラザン環、トリアゾール環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環および1, 3, 5-トリアジン環が含まれる。芳香族環としては、ベンゼン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール

16

環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環および1, 3, 5-トリアジン環が好ましい。

【0052】 レターデーション上昇剤が有する芳香族環の数は、2～20であることが好ましく、2～12であることがより好ましく、2～8であることがさらに好ましく、2～6であることが最も好ましい。二つの芳香族環の結合関係は、(a) 縮合環を形成する場合、(b) 単結合で直結する場合および(c) 連結基を介して結合する場合に分類できる（芳香族環のため、スピロ結合は形成できない）。結合関係は、(a)～(c)のいずれでもよい。

【0053】 (a) の縮合環（二つ以上の芳香族環の縮合環）の例には、インデン環、ナフタレン環、アズレン環、フルオレン環、フェナントレン環、アントラセン環、アセナフチレン環、ビフェニレン環、ナフタセン環、ピレン環、インドール環、イソインドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドリジン環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、プリン環、インダゾール環、クロメン環、キノリン環、イソキノリン環、キノリジン環、キナゾリン環、シンノリン環、キノキサリン環、フタラジン環、プテリジン環、カルバゾール環、アクリジン環、フェナントリジン環、キサンテン環、フェナジン環、フェノチアジン環、フェノキサチン環、フェノキサジン環およびチアントレン環が含まれる。ナフタレン環、アズレン環、インドール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環およびキノリン環が好ましい。(b) の単結合は、二つの芳香族環の炭素原子間の結合であることが好ましい。二以上の単結合で二つの芳香族環を結合して、二つの芳香族環の間に脂肪族環または非芳香族性複素環を形成してもよい。

【0054】 (c) の連結基も、二つの芳香族環の炭素原子と結合することが好ましい。連結基は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、-CO-、-O-、-NH-、-S-またはそれらの組み合わせであることが好ましい。組み合わせからなる連結基の例を以下に示す。なお、以下の連結基の例の左右の関係は、逆になってもよい。

c 1 : -CO-O-

c 2 : -CO-NH-

c 3 : -アルキレン-O-

c 4 : -NH-CO-NH-

c 5 : -NH-CO-O-

c 6 : -O-CO-O-

c 7 : -O-アルキレン-O-

c 8 : -CO-アルケニレン-

c 9 : -CO-アルケニレン-NH-

c 10 : -CO-アルケニレン-O-

(10)

17

c11: -アルキレン-CO-O-アルキレン-O-CO-
-アルキレン-

c12: -O-アルキレン-CO-O-アルキレン-O-
CO-アルキレン-O-

c13: -O-CO-アルキレン-CO-O-

c14: -NH-CO-アルケニレン-

c15: -O-CO-アルケニレン-

【0055】芳香族環および連結基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子(F、C
l、Br、I)、ヒドロキシル、カルボキシル、シア
ノ、アミノ、ニトロ、スルホ、カルバモイル、スルファ
モイル、ウレイド、アルキル基、アルケニル基、アルキ
ニル基、脂肪族アシル基、脂肪族アシルオキシ基、アル
コキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボ
ニルアミノ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル
基、脂肪族アミド基、脂肪族スルホンアミド基、脂肪族
置換アミノ基、脂肪族置換カルバモイル基、脂肪族置換
スルファモイル基、脂肪族置換ウレイド基および非芳香
族性複素環基が含まれる。

【0056】アルキル基の炭素原子数は、1~8である
ことが好ましい。環状アルキル基よりも鎖状アルキル基
の方が好ましく、直鎖状アルキル基が特に好ましい。アル
キル基は、さらに置換基(例、ヒドロキシ、カルボキシ、
アルコキシ基、アルキル置換アミノ基)を有していても
よい。アルキル基の(置換アルキル基を含む)例には、
メチル、エチル、n-ブチル、n-ヘキシル、2-
ヒドロキシエチル、4-カルボキシブチル、2-メトキシ
エチルおよび2-ジエチルアミノエチルが含まれる。
アルケニル基の炭素原子数は、2~8であることが好ま
しい。環状アルケニル基よりも鎖状アルケニル基の方が
好ましく、直鎖状アルケニル基が特に好ましい。アルケ
ニル基は、さらに置換基を有していてもよい。アルケ
ニル基の例には、ビニル、アリルおよび1-ヘキセニルが
含まれる。アルキニル基の炭素原子数は、2~8である
ことが好ましい。環状アルキニル基よりも鎖状アルキ
ニル基の方が好ましく、直鎖状アルキニル基が特に好ま
しい。アルキニル基は、さらに置換基を有していてもよ
い。アルキニル基の例には、エチニル、1-ブチニルお
よび1-ヘキシニルが含まれる。

【0057】脂肪族アシル基の炭素原子数は、1~10
であることが好ましい。脂肪族アシル基の例には、アセ
チル、プロパノイルおよびブタノイルが含まれる。脂肪
族アシルオキシ基の炭素原子数は、1~10であること
が好ましい。脂肪族アシルオキシ基の例には、アセトキ
シが含まれる。アルコキシ基の炭素原子数は、1~8で
あることが好ましい。アルコキシ基は、さらに置換基
(例、アルコキシ基)を有していてもよい。アルコキシ
基の(置換アルコキシ基を含む)例には、メトキシ、エ
トキシ、ブトキシおよびメトキシエトキシが含まれる。
アルコキシカルボニル基の炭素原子数は、2~10であ

18

ることが好ましい。アルコキシカルボニル基の例には、
メトキシカルボニルおよびエトキシカルボニルが含まれ
る。アルコキシカルボニルアミノ基の炭素原子数は、2
~10であることが好ましい。アルコキシカルボニルア
ミノ基の例には、メトキシカルボニルアミノおよびエト
キシカルボニルアミノが含まれる。

【0058】アルキルチオ基の炭素原子数は、1~12
であることが好ましい。アルキルチオ基の例には、メチ
ルチオ、エチルチオおよびオクチルチオが含まれる。アル
キルスルホニル基の炭素原子数は、1~8であること
が好ましい。アルキルスルホニル基の例には、メタンス
ルホニルおよびエタンスルホニルが含まれる。脂肪族ア
ミド基の炭素原子数は、1~10であることが好まし
い。脂肪族アミド基の例には、アセトアミドが含まれ
る。脂肪族スルホンアミド基の炭素原子数は、1~8で
あることが好ましい。脂肪族スルホンアミド基の例に
は、メタンスルホンアミド、ブタンスルホンアミドおよ
びn-オクタンスルホンアミドが含まれる。脂肪族置換
アミノ基の炭素原子数は、1~10であることが好まし
い。脂肪族置換アミノ基の例には、ジメチルアミノ、ジ
エチルアミノおよび2-カルボキシエチルアミノが含ま
れる。脂肪族置換カルバモイル基の炭素原子数は、2~
10であることが好ましい。脂肪族置換カルバモイル基
の例には、メチルカルバモイルおよびジエチルカルバモ
イルが含まれる。脂肪族置換スルファモイル基の炭素原
子数は、1~8であることが好ましい。脂肪族置換スル
ファモイル基の例には、メチルスルファモイルおよびジ
エチルスルファモイルが含まれる。脂肪族置換ウレイド
基の炭素原子数は、2~10であることが好ましい。脂
肪族置換ウレイド基の例には、メチルウレイドが含まれ
る。非芳香族性複素環基の例には、ピペリジノおよびモ
ルホリノが含まれる。レターデーション上昇剤の分子量
は、300~800であることが好ましいレターデーション
上昇剤の具体例は、特開2000-111914
号、同2000-275434号、国際公開WO00/
65384号等に記載されている。λ/4板は、偏光板
の保護膜を兼ねていてもよい。

【0059】【赤外線吸収剤】各波長におけるレターデ
ーション値を調整するため、赤外線吸収剤をポリマーフ
ィルムに添加することができる。赤外線吸収剤は、ポリ
マー100質量部に対して、0.01~5質量部の範囲
で使用することが好ましく、0.02~2質量部の範囲
で使用することがより好ましく、0.05~1質量部の
範囲で使用することがさらに好ましく、0.1~0.5
質量部の範囲で使用することが最も好ましい。二種類以
上の赤外線吸収剤を併用してもよい。赤外線吸収剤は、
750~1100nmの波長領域に最大吸収を有すること
が好ましく、800~1000nmの波長領域に最大
吸収を有することがさらに好ましい。赤外線吸収剤は、
可視領域に実質的に吸収を有していないことが好まし

(11)

19

い。

【0060】赤外線吸収剤としては、赤外線吸収染料または赤外線吸収顔料を用いることが好ましく、赤外線吸収染料を用いることが特に好ましい。赤外線吸収染料には、有機化合物と無機化合物が含まれる。有機化合物である赤外線吸収染料を用いることが好ましい。有機赤外線吸収染料には、シアニン化合物、金属キレート化合物、アミニウム化合物、ジモニウム化合物、キノン化合物、スクアリリウム化合物およびメチン化合物が含まれる。赤外線吸収染料については、色材、61〔4〕215-226(1988)、および化学工業、43-53(1986、5月)に記載がある。

【0061】赤外線吸収機能あるいは吸収スペクトルの観点で染料の種類を検討すると、ハロゲン化銀写真感光材料の技術分野で開発された赤外線吸収染料が優れている。ハロゲン化銀写真感光材料の技術分野で開発された赤外線吸収染料には、ジヒドロペリミジンスクアリリウム染料(米国特許5380635号明細書および特願平8-189817号明細書記載)、シアニン染料(特開昭62-123454号、同3-138640号、同3-211542号、同3-226736号、同5-313305号、同6-43583号の各公報、特願平7-269097号明細書および欧州特許0430244号明細書記載)、ピリリウム染料(特開平3-138640号、同3-211542号の各公報記載)、ジモニウム染料(特開平3-138640号、同3-211542号の各公報記載)、ピラゾロピリドン染料(特開平2-282244号記載)、インドアニリン染料(特開平5-323500号、同5-323501号の各公報記載)、ポリメチン染料(特開平3-26765号、同4-190343号の各公報および欧州特許377961号明細書記載)、オキソノール染料(特開平3-9346号明細書記載)、アントラキノ染料(特開平4-13654号公報記載)、ナフトロシアニン色素(米国特許5009989号明細書記載)およびナフトラクタム染料(欧州特許568267号明細書記載)が含まれる。

【0062】[ポリマーフィルムの製造] ソルベントキャスト法によりポリマーフィルムを製造することが好ましい。ソルベントキャスト法では、ポリマーを有機溶媒に溶解した溶液(ドープ)を用いてフィルムを製造する。有機溶媒は、炭素原子数が3~12のエーテル、炭素原子数が3~12のケトン、炭素原子数が3~12のエステルおよび炭素原子数が1~6のハロゲン化炭化水素から選ばれる溶媒を含むことが好ましい。エーテル、ケトンおよびエステルは、環状構造を有していてもよい。エーテル、ケトンおよびエステルの官能基(すなわち、-O-、-CO-および-COO-)のいずれかを二つ以上有する化合物も、有機溶媒として用いることができる。有機溶媒は、アルコール性水酸基のような他の

20

官能基を有していてもよい。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の場合、その炭素原子数は、いずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。

【0063】炭素原子数が3~12のエーテル類の例には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトールが含まれる。炭素原子数が3~12のケトン類の例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノンおよびメチルシクロヘキサノンが含まれる。炭素原子数が3~12のエステル類の例には、エチルホルメート、プロピルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテートおよびペンチルアセテートが含まれる。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエタノールおよび2-ブトキシエタノールが含まれる。ハロゲン化炭化水素の炭素原子数は、1または2であることが好ましく、1であることが最も好ましい。ハロゲン化炭化水素のハロゲンは、塩素であることが好ましい。ハロゲン化炭化水素の水素原子が、ハロゲンに置換されている割合は、25~75モル%であることが好ましく、30~70モル%であることがより好ましく、35~65モル%であることがさらに好ましく、40~60モル%であることが最も好ましい。メチレンクロリドが、代表的なハロゲン化炭化水素である。二種類以上の有機溶媒を混合して用いてもよい。

【0064】一般的な方法でポリマー溶液を調製できる。一般的な方法とは、0℃以上の温度(常温または高温)で、処理することを意味する。溶液の調製は、通常、ソルベントキャスト法におけるドープの調製方法および装置を用いて実施することができる。なお、一般的な方法の場合は、有機溶媒としてハロゲン化炭化水素(特にメチレンクロリド)を用いることが好ましい。ポリマーの量は、得られる溶液中に10~40質量%含まれるように調整する。ポリマーの量は、10~30質量%であることがさらに好ましい。有機溶媒(主溶媒)中には、後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。溶液は、常温(0~40℃)でポリマーと有機溶媒とを攪拌することにより調製することができる。高濃度の溶液は、加圧および加熱条件下で攪拌してもよい。具体的には、ポリマーと有機溶媒とを加圧容器に入れて密閉し、加圧下で溶媒の常温における沸点以上、かつ溶媒が沸騰しない範囲の温度に加熱しながら攪拌する。加熱温度は、通常は40℃以上であり、好ましくは60~200℃であり、さらに好ましくは80~110℃である。

【0065】各成分は予め粗混合してから容器に入れてもよい。また、順次容器に投入してもよい。容器は攪拌できるように構成されている必要がある。窒素ガス等の不活性気体を注入して容器を加圧することができる。ま

(12)

21

た、加熱による溶媒の蒸気圧の上昇を利用してよい。あるいは、容器を密閉後、各成分を圧力下で添加してもよい。加熱する場合、容器の外部より加熱することが好ましい。例えば、ジャケットタイプの加熱装置を用いることができる。また、容器の外部にプレートヒーターを設け、配管して液体を循環させることにより容器全体を加熱することもできる。容器内部に攪拌翼を設けて、これを用いて攪拌することが好ましい。攪拌翼は、容器の壁付近に達する長さのものが好ましい。攪拌翼の末端には、容器の壁の液膜を更新するため、掻取翼を設けることが好ましい。容器には、圧力計、温度計等の計器類を設置してもよい。容器内で各成分を溶剤中に溶解する。調製したドープは冷却後容器から取り出すか、あるいは、取り出した後、熱交換器等を用いて冷却する。

【0066】冷却溶解法により、溶液を調製することもできる。冷却溶解法では、通常の溶解方法では溶解させることが困難な有機溶媒中にもポリマーを溶解させることができる。なお、通常の溶解方法でポリマーを溶解できる溶媒であっても、冷却溶解法によると迅速に均一な溶液が得られるとの効果がある。冷却溶解法では最初に、室温で有機溶媒中にポリマーを攪拌しながら徐々に添加する。ポリマーの量は、この混合物中に10～40質量%含まれるように調整することが好ましい。ポリマーの量は、10～30質量%であることがさらに好ましい。さらに、混合物中には後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。

【0067】次に、混合物を-100～-10℃（好ましくは-80～-10℃、さらに好ましくは-50～-20℃、最も好ましくは-50～-30℃）に冷却する。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴（-75℃）や冷却したジエチレングリコール溶液（-30～-20℃）中で実施できる。このように冷却すると、ポリマーと有機溶媒の混合物は固化する。冷却速度は、4℃/分以上であることが好ましく、8℃/分以上であることがさらに好ましく、12℃/分以上であることが最も好ましい。冷却速度は、速いほど好ましいが、10000℃/秒が理論的な上限であり、10000℃/秒が技術的な上限であり、そして100℃/秒が実用的な上限である。なお、冷却速度は、冷却を開始する時の温度と最終的な冷却温度との差を冷却を開始してから最終的な冷却温度に達するまでの時間で割った値である。

【0068】さらに、これを0～200℃（好ましくは0～150℃、さらに好ましくは0～120℃、最も好ましくは0～50℃）に加熱すると、有機溶媒中にポリマーが溶解する。昇温は、室温中に放置するだけでもよし、温浴中で加熱してもよい。加熱速度は、4℃/分以上であることが好ましく、8℃/分以上であることがさらに好ましく、12℃/分以上であることが最も好ましい。加熱速度は、速いほど好ましいが、10000℃/秒が理論的な上限であり、10000℃/秒が技術的な上

22

限であり、そして100℃/秒が実用的な上限である。なお、加熱速度は、加熱を開始する時の温度と最終的な加熱温度との差を加熱を開始してから最終的な加熱温度に達するまでの時間で割った値である。以上のようにして、均一な溶液が得られる。なお、溶解が不十分である場合は冷却、加熱の操作を繰り返してもよい。溶解が充分であるかどうかは、目視により溶液の外観を観察するだけで判断することができる。

【0069】冷却溶解法においては、冷却時の結露による水分混入を避けるため、密閉容器を用いることが望ましい。また、冷却加熱操作において、冷却時に加圧し、加熱時の減圧すると、溶解時間を短縮することができる。加圧および減圧を実施するためには、耐圧性容器を用いることが望ましい。なお、セルロースアセテート（酢化度：60.9%、粘度平均重合度：299）を冷却溶解法によりメチルアセテート中に溶解した20質量%の溶液は、示差走査熱量測定（DSC）によると、33℃近傍にゾル状態とゲル状態との疑似相転移点が存在し、この温度以下では均一なゲル状態となる。従って、この溶液は疑似相転移温度以上、好ましくはゲル相転移温度プラス10℃程度の温度で保存する必要がある。ただし、この疑似相転移温度は、セルロースアセテートの平均酢化度、粘度平均重合度、溶液濃度や使用する有機溶媒により異なる。

【0070】調製したポリマー溶液（ドープ）から、ソルベントキャスト法によりポリマーフィルムを製造する。ドープは、ドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドープは、固形分量が18～35%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。ソルベントキャスト法における流延および乾燥方法については、米国特許2336310号、同2367603号、同2492078号、同2492977号、同2492978号、同2607704号、同2739069号、同2739070号、英国特許640731号、同736892号の各明細書、特公昭45-4554号、同49-5614号、特開昭60-176834号、同60-203430号、同62-115035号の各公報に記載がある。ドープは、表面温度が10℃以下のドラムまたはバンド上に流延することが好ましい。流延した2秒以上風に当てて乾燥することが好ましい。得られたフィルムをドラムまたはバンドから剥ぎ取り、さらに100から160℃まで逐次温度を変えた高温風で乾燥して残留溶剤を蒸発させることもできる。以上の方法は、特公平5-17844号公報に記載がある。この方法によると、流延から剥ぎ取りまでの時間を短縮することが可能である。この方法を実施するためには、流延時のドラムまたはバンドの表面温度においてドープがゲル化することが必要である。本発明に従い調製した溶液（ドープ）は、この条件

(13)

23

を満足する。製造するフィルムの厚さは、40～120 μm であることが好ましく、70～100 μm であることがさらに好ましい。

【0071】ポリマーフィルムには、機械的物性を改良するため、または乾燥速度を向上するために、可塑剤を添加することができる。可塑剤としては、リン酸エステルまたはカルボン酸エステルが用いられる。リン酸エステルの例には、トリフェニルフォスフェート(TPP)およびトリクレジルホスフェート(TCP)が含まれる。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステルおよびクエン酸エステルが代表的である。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート(DMP)、ジエチルフタレート(DEP)、ジブチルフタレート(DBP)、ジオクチルフタレート(DOP)、ジフェニルフタレート(DPP)およびジエチルヘキシルフタレート(DEHP)が含まれる。クエン酸エステルの例には、 O -アセチルクエン酸トリエチル(OACTE)および O -アセチルクエン酸トリブチル(OACTB)が含まれる。その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。フタル酸エステル系可塑剤(DMP、DEP、DBP、DOP、DPP、DEHP)が好ましく用いられる。DEPおよびDPPが特に好ましい。可塑剤の添加量は、セルロースエステルの量の0.1～25質量%であることが好ましく、1～20質量%であることがさらに好ましく、3～15質量%であることが最も好ましい。

【0072】ポリマーフィルムには、劣化防止剤(例、酸化防止剤、過酸化分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤、アミン)を添加してもよい。劣化防止剤については、特開平3-199201号、同5-1907073号、同5-194789号、同5-271471号、同6-107854号の各公報に記載がある。劣化防止剤の添加量は、調製する溶液(ドープ)の0.01～1質量%であることが好ましく、0.01～0.2質量%であることがさらに好ましい。添加量が0.01質量%未満であると、劣化防止剤の効果がほとんど認められない。添加量が1質量%を越えると、フィルム表面への劣化防止剤のブリードアウト(しみ出し)が認められる場合がある。特に好ましい劣化防止剤の例としては、ブチル化ヒドロキシトルエン(BHT)を挙げることができる。

【0073】ポリマーフィルムは、さらに延伸処理により屈折率(面内の遅相軸方向の屈折率 n_x 、面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率 n_y および厚み方向の屈折率 n_z)を調整することが好ましい。固有複屈折率が正であると、ポリマー鎖が配向した方向に屈折率が高くなる。このような固有複屈折率が正のポリマーを延伸すると、通常、屈折率は、 $n_x > n_y > n_z$ となる。これは、面内の方向に配向したポリマー鎖が、延伸によって x 成分

24

が多くなり、 z 成分が最も小さくなるためである。これにより、 $1 \leq (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ の関係を満足することができる。さらに、 $(n_x - n_z) / (n_x - n_y) \leq 2$ の関係を満足するためには、一軸延伸の延伸倍率を制御するか、あるいはアンバランスな二軸延伸を実施して屈折率を調整すればよい。具体的には、最大の延伸倍率 SA と、その延伸方向に垂直な方向の延伸倍率 SB とが、 $1 < SA / SB \leq 3$ の関係を満足するように、一軸延伸またはアンバランス二軸延伸を実施すればよい。延伸倍率は、延伸する前の長さを1とする場合の相対的な値である。 SB は、1未満の値となる(言い換えると収縮する)場合もある。上記式の関係を満足すれば、 SB は1未満の値であってもよい。さらに、延伸倍率は、正面レターデーションが $\lambda/4$ となるように調整する。延伸処理は、同時処理であっても、逐次処理であってもよい。

【0074】以上のようにして、ロール状のポリマーフィルムからなる $\lambda/4$ 板が得られる。本発明で用いられる $\lambda/4$ 板は、本発明で使用される偏光板と、 $\lambda/4$ 板の面内の遅相軸と偏光板の吸収軸との角度が実質的に45°になるように積層する。本発明において、偏光板の吸収軸がロール状の長手方向に対して実質的に45°傾いており、 $\lambda/4$ 板の遅相軸はロール状の長手方向に対して実質的に傾いていない。実質的に45°とは、40～50°であることを意味する。また、実質的に傾いていないとは、-5℃～5°であることを意味する。 $\lambda/4$ 板の面内の遅相軸と偏光板の吸収軸との角度は、41～49°であることが好ましく、42～48°であることがより好ましく、43～47°であることがさらに好ましく、44～46°であることが最も好ましい。

【0075】偏光板と $\lambda/4$ 板とを積層した反対側の面には、透明保護膜を設けることが好ましい。透明保護膜は、透明な(光透過率が80%以上の)ポリマーを用いて製造することが好ましい。透明なポリマーとしては、ポリオレフィン、セルロースアセテート、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホンあるいはポリエーテルスルホンをを用いることができる。市販の透明ポリマーまたは透明ポリマーフィルムを用いてもよい。透明保護膜の遅相軸と偏光膜の吸収軸との角度は、実質的に45°であることが好ましい。

【0076】偏光板、偏光膜と $\lambda/4$ 板あるいは偏光膜と透明保護膜とは、接着剤を用いて貼り合わせる。接着剤としては、ポリビニルアルコール系樹脂またはホウ素化合物の水溶液が好ましく、ポリビニルアルコール系樹脂が特に好ましい。ポリビニルアルコール系樹脂としては、アルコール以外の官能基(例、アセトアセチル、スルホ、カルボキシル、アルコキシ基)を導入した変性ポリビニルアルコールを用いてもよい。接着剤の厚さは、乾燥後に0.01～10 μm であることが好ましく、0.05～5 μm であることがさらに好ましい。

(14)

25

【0077】図10に従来の偏光板打ち抜きの例を、図11に本発明の偏光板と $\lambda/4$ 板をロール状態で席相させた場合の打ち抜きする例を示す。従来の偏光板は、図10に示されるように、偏光の吸収軸171すなわち延伸軸が長手方向172と一致しているのに対し、本発明の偏光板は、図11に示されるように、偏光の吸収軸181すなわち延伸軸が長手方向182に対して 45° 傾斜しており、この角度が $\lambda/4$ 板に貼り合わせる際の偏光板の吸収軸と、 $\lambda/4$ 板自身の長手方向とのなす角度に一致しているため、打ち抜き工程において、偏光板と $\lambda/4$ 板をそれぞれ打ち抜いた後に貼り合わせる作業は不要となる。しかも図11からわかるように、本発明の偏光板と $\lambda/4$ 板の積層フィルムは切断が長手方向に沿って一直線であるため、打ち抜かず長手方向に沿ってスリットすることによっても製造可能であるため、生産性も格段に優れている。

【0078】＜光学補償層＞本発明の液晶表示装置に、正面コントラストを低下させずに、表示コントラスト及び表示色の視角特性を改善するために、液晶層と $\lambda/4$ 板との間に光学補償層を設けても良い。光学補償層としては、液晶セルと偏光板との間に配置され、透明支持体およびその上に設けられたディスコティック構造単位を有する化合物からなる光学異方層から構成され、該光学補償層の法線方向から傾いた方向にレターデーションの絶対値を示し、そして、上記透明支持体が、該透明支持体面の法線方向に光軸を有し、さらに下記の条件を満足することを特徴とする光学補償層が好ましい。

$$20 \leq \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d_2 \leq 400$$

【但し、 n_x 及び n_y は、支持体の面内の主屈折率を表わし、 n_z は厚み方向の主屈折率を表わし、 d_2 は支持体のnm換算の厚みを表わす】。上記の光学補償層において、光学異方層のディスコティック構造単位の円盤面が、透明支持体面に対して傾いており、且つ該ディスコティック構造単位の円盤面と透明支持体とのなす角度が、光学異方層の深さ方向に変化していることが好ましく、また透明支持体と光学異方層との間に、配向膜が形成されていることが好ましい。具体的には、特開平09-197397号公報に記載の光学補償シートを利用できる。

【0079】＜反射防止層＞本発明に用いられる反射防止層は、液晶表示装置(LCD)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)や陰極管表示装置(CRT)のような様々な画像表示装置に設けられているような、一般のものが使用できる。反射防止層は、液晶表示装置の最上層に設けることが好ましい。用いられる反射防止層の具体例を以下に記す。一般的なものとしては従来から知られている金属酸化物の透明薄膜を積層させた多層膜がある。金属酸化物の透明薄膜は、化学蒸着(CVD)法や物理蒸着(PVD)法、特に物理蒸着法の一つである真

26

空蒸着法により形成されている。蒸着法に代えて、無機微粒子の塗布により形成された反射防止膜も用いられる。特公昭60-59250号公報は、微細空孔と微粒子状無機物とを有する反射防止層を開示している。反射防止層は、塗布により形成される。微細空孔は、層の塗布後に活性化ガス処理を行い、ガスが層から離脱することによって形成される。特開昭59-50401号公報に記載の、支持体、高屈折率層および低屈折率層の順に積層した反射防止膜も用いることができる。同公報は、支持体と高屈折率層の間に中屈折率層を設けた反射防止膜も開示している。低屈折率層は、ポリマーまたは無機微粒子の塗布により形成されている。

【0080】特開平2-245702号公報に記載の、二種類以上の超微粒子(例えば、 MgF_2 と SiO_2)を混在させて、膜厚方向にその混合比を変化させた反射防止膜も用いることができる。混合比を変化させることにより屈折率を変化させ、上記特開昭59-50401号公報に記載されている高屈折率層と低屈折率層を設けた反射防止膜と同様の光学的性質を得ている。超微粒子は、エチルシリケートの熱分解で生じた SiO_2 により接着している。エチルシリケートの熱分解では、エチル部分の燃焼によって、二酸化炭素と水蒸気も発生する。特開平2-245702号公報の第1図に示されているように、二酸化炭素と水蒸気が層から離脱することにより、超微粒子の間に間隙が生じている。特開平7-48527号公報に記載の、多孔質シリカよりなる無機微粉末とバインダーとを含有する反射防止膜を用いることもできる。

【0081】また、実質的にハロゲン化炭化水素系溶媒を含まず、炭素原子数2~12のエーテル、炭素原子数3~12のケトンおよび炭素原子数2~12のエステルからなる群より選ばれる溶媒を少なくとも用いてセルロースアシレート溶解した溶液を流延して得られるセルロースアシレートフィルム支持体と、屈折率が支持体の屈折率よりも低い低屈折率層とを有する反射防止フィルムも用いることができる。

【0082】＜反射型液晶表示装置＞図12は、反射型液晶表示装置の基本的な構成を示す模式図である。図12に示す反射型液晶表示装置は、下から順に、下基板1、反射電極2、下配向膜3、液晶層4、上配向膜5、透明電極6、上基板7、 $\lambda/4$ 板8、そして偏光板9からなる。下基板1と反射電極2が反射板を構成する。下配向膜3~上配向膜5が液晶セルを構成する。カラー表示の場合には、さらにカラーフィルター層を設ける。カラーフィルター層は、反射電極2と下配向膜3との間、または上配向膜5と透明電極6との間に設けることが好ましい。図12に示す反射電極2の代わりに透明電極を用いて、別に反射板を取り付けてもよい。透明電極と組み合わせて用いる反射板としては、金属板が好ましい。反射板の表面が平滑であると、正反射成分のみが反射さ

(15)

27

れて視野角が狭くなる場合がある。そのため、反射板の表面に凹凸構造（特許275620号公報記載）を導入することが好ましい。反射板の表面が平坦である場合は（表面に凹凸構造を導入する代わりに）、直線偏光膜の片側（セル側あるいは外側）に光拡散フィルムを取り付けてもよい。光学補償層を設ける場合は上基板7とλ/4板8の間に設けることが好ましい。また、反射防止層を設ける場合には、偏光板9の上層に設けることが好ましい。

【0083】 $|\Delta n_1 \times d_1|$ （ Δn_1 は液晶セルの液晶層の複屈折を表わし、 d_1 はその厚さを表わす）で表わされる液晶セルの液晶層のレターデーション（ R_e ）は、一般に300～31000nmである。ベンド配向セルにおいては、レターデーションは、一般に700～2000nmであり、800～1800nmが好ましい。HANモードセルにおいては、レターデーションは、一般に350～1000nmであり、400～900nmが好ましい。

【0084】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されて解釈されるものではない。

【0085】（実施例1）

<HAN型液晶セルの作製>ITO電極付きのガラス基板にポリイミド膜を配向膜として設け、ラビング処理を行った。ITO電極付きのガラス基板をもう一枚用意し、SiO蒸着膜を配向膜として設けた。この2枚のガラス基板を配向膜同士が対向するように配置し、セルギャップ5μmで接合し、メルク社製液晶ZLI1132（ $\Delta n=0.1396$ ）を注入し、HAN型液晶セルを作製した。得られた液晶セルの液晶層のレターデーション（ R_e2 ）は、698nmである。

【0086】<偏光板の作製>PVAフィルムをヨウ素2.0g/l、ヨウ化カリウム4.0g/lの水溶液に25℃にて240秒浸漬し、さらにホウ酸10g/lの水溶液に25℃にて60秒浸漬後、図5の形態のテンター延伸機に導入し、5.3倍に延伸し、テンターを延伸方向に対し図5の如く屈曲させ、以降幅を一定に保ち、収縮させながら80℃雰囲気乾燥させた後テンターから離脱した。延伸開始前のPVAフィルムの含水率は31%で、乾燥後の含水率は1.5%であった。左右のテンタークリップの搬送速度差は、0.05%未満であり、導入されるフィルムの中心線と次工程に送られるフィルムの中心線のなす角は、46°であった。ここで $|L1-L2|$ は0.7m、 W は0.7mであり、 $|L1-L2|=W$ の関係にあった。テンター出口における実質延伸方向 $Ax-Cx$ は、次工程へ送られるフィルムの中心線62に対し45°傾斜していた。テンター出口におけるシワ、フィルム変形は観察されなかった。さらに、保護膜として、PVA（株）クラレ製PVA-1

28

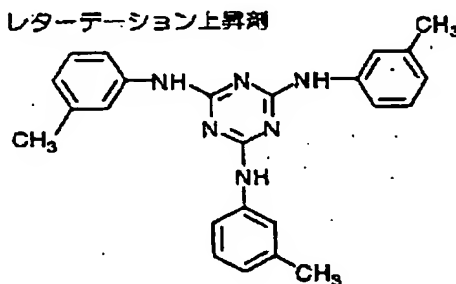
17H）3%水溶液を接着剤として両面ケン化処理した富士写真フイルム（株）製フジタック（セルローストリアセテート、レターデーション値3.0nm）と片面を貼り合わせ、さらに80℃で乾燥して有効幅650mmの偏光板を得た。得られた偏光板の吸収軸方向は、長手方向に対し45°傾斜していた。この偏光板の550nmにおける透過率は43.7%、偏光度は99.97%であった。また、保護膜の遅相軸は、長手方向に平行であった。

【0087】<λ/4板の作製>室温において、平均酢化度59.0%のセルロースアセテート120質量部、トリフェニルホスフェート9.36質量部、ビフェニルジフェニルホスフェート4.68質量部、下記のレターデーション上昇剤1.00質量部、メチレンクロリド543.14質量部、メタノール99.35質量部およびn-ブタノール19.87質量部を混合して、溶液（ドープ）を調製した。

【0088】

【化1】

レターデーション上昇剤



【0089】得られたドープを、ガラス板上に流延し、室温で1分間乾燥後、45℃で5分間乾燥させた。乾燥後の溶剤残留量は30質量%であった。セルロースアセテートフィルムをガラス板から剥離し、適当な大きさに切断した後、130℃で流延方向とは平行な方向に延伸した。延伸方向と垂直な方向は、自由に収縮できるようにした。延伸後、そのままの状態に120℃で30分間乾燥した後、延伸フィルムを取り出した。延伸後の溶剤残留量は0.1質量%であった。得られたフィルムの厚さは、101μmであった。また、エリプソメーター（M-150、日本分光（株）製）を用いて、波長450nm、550nmおよび590nmにおけるレターデーション値（ R_e ）を測定したところ、それぞれ、119.3nm、137.2nmおよび142.7nmであった。従って、このセルロースアセテートフィルムは、広い波長領域でλ/4を達成していた。このようにして、ロール状のλ/4板を作製した。さらに、アッペ屈折率計による屈折率測定と、レターデーションの角度依存性の測定から、波長550nmにおける面内の遅相軸方向の屈折率 n_x 、面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率 n_y および厚み方向の屈折率 n_z を求め、 $(n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ の値を計算したところ、1.60

(16)

29

であった。

【0090】＜偏光板と $\lambda/4$ 板の貼り合わせ＞作製したロール状の片面保護膜付き偏光板の保護膜が付いていない側と、作成したロール状の $\lambda/4$ をロールtoロールで積層した。さらに図11の如く310×233mmサイズに裁断したところ、91.5%の面積効率で辺に対し45°吸収軸が傾斜した偏光板と $\lambda/4$ 板の一体チップを得ることができた。また、膜厚は、200 μ mであった。

【0091】＜反射型液晶装置の作製＞市販の反射型液晶装置の反射板に、HAN型液晶セルを貼り付け、次に、偏光板と $\lambda/4$ 板の一体チップの $\lambda/4$ 板側の面を貼り付けた。

【0092】（比較例1）HAN型液晶セルの作製、 $\lambda/4$ 板の作製を実施例1と同様に行った。市販のヨウ素系偏光板（HLC2-5618、幅650mm、（株）サンリツ製）を比較例1の偏光板とした。

【0093】＜偏光板と $\lambda/4$ 板の貼り合わせ＞この偏光板を辺に対し吸収軸が45°になるよう図10の如く310×233mmサイズに裁断したところ、面積効率は64.7%となった。 $\lambda/4$ 板も、同様な大きさで切り出し、それぞれのチップを貼り合わせた。膜厚は28*

[セルローストリアセテート溶液の成分]

平均粒径2mmのセルローストリアセテート粉体（置換度2.83、粘度平均重合度320、含水率0.4質量%、メチレンクロライド溶液中6質量%の粘度305mPa・s）

塩化メチレン

メタノール

n-ブタノール

ジペンタエリスリトールヘキサセテート

トリフェニルフォスフェート

粒径20nmのシリカ微粒子

（2，4-ビス（n-オクチルチオ）-6-（4-ヒドロキシ-3，5-ジ-tert-ブチルアニリノ）-1，3，5-トリアジン

2-（2'-ヒドロキシ-3'，5'-ジ-tert-ブチルフェニル）-5-クロルベンゾトリアゾール

2-（2'-ヒドロキシ-3'，5'-ジ-tert-アミルフェニル）-5-クロルベンゾトリアゾール

C₁₂H₂₅OCH₂CH₂O-P（=O）₂（OK）₂

【0098】（2）内層用セルローストリアセテートドープの調製

（1）で得られたセルローストリアセテート溶液をスクリーンプンプで送液して、180℃、1MPaに加温加圧した加熱部分を3分間通過させた後50℃に冷却し、絶対濾過精度0.01mmの濾紙（東洋濾紙（株）製、#63）で濾過して、内層用セルローストリアセテートドープを作製した。

【0099】（3）外層用セルローストリアセテートドープの調製

*0 μ mであった。

【0094】＜反射型液晶表示装置の作製＞市販の反射型液晶装置の反射板に、HAN型液晶セル、偏光板と $\lambda/4$ 板の一体チップを貼り付けた。

【0095】以上実施例1、比較例1で作成した反射型液晶表示装置の黒表示状態での色味を比較すると、比較例1では青味を帯びており、品位において劣る。また、実施例1は比較例1と比較して、貼り付けの手間、偏光板の得率、膜厚において優れている。

【0096】（実施例2）

＜反射防止膜の作製＞

（1）内層用セルロースアセテート溶液の調製
攪拌羽根を有する20リットルのステンレス製溶解タンクに、セルローストリアセテート以外の下記成分をよく攪拌しつつ、セルローストリアセテート粉体を徐々に添加し、全体が10kgになるように仕込んだ。添加後、室温（25℃）にて3時間放置して、セルローストリアセテートを膨潤させた。なお、溶媒である塩化メチレン、メタノールおよびn-ブタノールは、すべてその含水率が0.2質量%以下のものを使用した。

【0097】

20質量部

54.4質量部

10.2質量部

3.4質量部

6質量部

6質量部

0.1質量部

0.1質量部

0.1質量部

0.1質量部

0.1質量部

0.1質量部

0.1質量部

0.1質量部

0.05質量部

上記（1）の内層用セルローストリアセテート溶液の調製において、セルローストリアセテートを19質量部、塩化メチレンを55.4質量部に変更する以外は同様にして外層用セルローストリアセテートドープを作製した。

【0100】（4）セルロースアシレートフィルム支持体の作製

上記（2）、（3）で作製したドープを、三層共流延ダイを用い、内層用セルロースアシレートドープが内側に、外層用セルロースアシレートドープが両外側になる

(17)

31

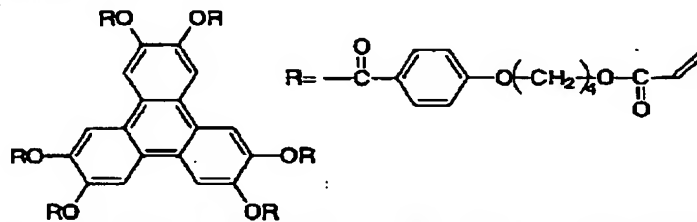
ように配置して金属支持体上に同時に吐出させて重層流延した後、流延膜を支持体から剥ぎ取り、乾燥して、三層構造のセルロースアセレートフィルム積層体（内層の厚さ：74 μ m、各表面の層の厚さ：3 μ m）を製造した。70℃で3分、130℃で5分乾燥した後、ガラス板からフィルムを剥ぎ取り、そして160℃、30分で段階的に乾燥して溶剤を蒸発させ、厚さ80 μ mのセルロースアシレートフィルム支持体を作製した。このようにして、ハロゲン化炭化水素を全く含まない工程で支持体を製造することができた。

【0101】（5）低屈折率層用塗布液の調製

屈折率1.42の熱架橋性含フッ素ポリマー（JN-7228、固形分濃度6%、JSR（株）製）210gにシリカゾル（MEK-ST、平均粒径10~20nm、固形分濃度30質量%、日産化学（株）製）18g、およびメチルエチルケトン200gを添加、攪拌の後、孔径1 μ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液を調製した。

【0102】（6）反射防止フィルムの作製

セルロースアシレートフィルム支持体上に、低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、80℃で5分乾燥後、120℃で10分間加熱してポリマーを架橋させ、厚さ0.1 μ mの低屈折率層を形成し、反射防止フィルムを作製した。低屈折率層の屈折率は、1.42で*



【0105】前記配向層上に、上記光学異方層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥の後さらに3分間加熱、液晶の熟成を行ってディスコティック化合物を配向させた後、120℃のまま160W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度400mW/cm²、照射量300mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ1.8 μ mの光学異方層を形成することにより、視野角補償フィルムを作製した。

【0106】市販の反射型液晶装置の反射板に、実施例1で作製したHAN型液晶セル、上記の視野角補償フィルム、実施例1で作製した偏光板と $\lambda/4$ 板の一体型チップを偏光板を上にして貼り付け、さらに上記の反射防止膜を低屈折率層を上にして貼り付けた。以上のようにして作製した反射型液晶表示装置は、黒表示状態で良好な色味を示し、視野角依存性が少なく、また表面反射も著しく低かった。

【0107】

【発明の効果】本発明によれば、反射型液晶表示装置、特にベンド配向セル、中でもHANモードに用いられる

32

*あった。

【0103】＜視野角補償フィルムの作製＞直鎖アルキル変性PVA（MP-203、クラレ（株）製）30gに水130g、メタノール40gを加えて、攪拌、溶解した後、孔径30 μ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して、配向層用塗布液を調製した。ゼラチン薄膜（0.1 μ m）の下塗り層を有する100 μ mの厚さのトリアセチルセルロースフィルム（富士写真フィルム（株）製）に、上記配向層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、60℃で乾燥した後、MD方向に対して45度の方向にラビング処理を行って、厚さ0.5 μ mの配向層を形成した。次いで、液晶性ディスコティック化合物として下記構造の化合物LC-1を1.6g、フェノキシジエチレングリコールアクリレート（M-101、東亜合成（株）製）0.4g、セルロースアセートブチレート（CAB531-1、イーストマンケミカル社製）0.05gおよび光重合開始剤（イルガキュア-907、チバガイギー社製）0.01gを3.65gのメチルエチルケトンに溶解した後、孔径1 μ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して、光学異方層用塗布液を調製した。

【0104】

【化2】

偏光板及び $\lambda/4$ 板の得率と生産性を上げ、廃棄物を減少させ、薄膜化させた液晶表示装置が提供される。さらに、本発明によれば、ロール状の $\lambda/4$ 板とロール状の直線偏光膜とを積層するさいに、積層角度がずれることにより生じる光漏れが改善された液晶表示装置が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】TN型液晶表示装置用の液晶セルの拡大模式断面図である。

【図2】フラットパネルディスプレイに用いられ、ベンド配向可能な液晶を有する対称の液晶セルの拡大模式断面図である。

【図3】HANモードセルの拡大模式断面図である。

【図4】ポリマーフィルムを斜め延伸する方法の一例を示す概略平面図である。

【図5】ポリマーフィルムを斜め延伸する方法の一例を示す概略平面図である。

【図6】ポリマーフィルムを斜め延伸する方法の一例を示す概略平面図である。

【図7】ポリマーフィルムを斜め延伸する方法の一例を

(18)

33

示す概略平面図である。

【図8】ポリマーフィルムを斜め延伸する方法の一例を示す概略平面図である。

【図9】ポリマーフィルムを斜め延伸する方法の一例を示す概略平面図である。

【図10】従来の偏光板を打ち抜く様子を示す概略平面図である。

【図11】本発明に用いる偏光板を打ち抜く様子を示す概略平面図である。

【図12】本発明の反射型液晶表示装置の基本構成を示す概略断面図である。

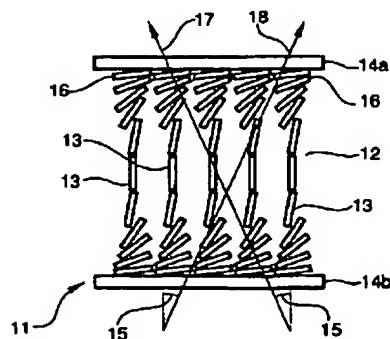
【符号の説明】

- 1 下基板
- 2 反射電極
- 3 下配向膜
- 4 液晶層
- 5 上配向膜
- 6 透明電極
- 7 上基板
- 8 $\lambda/4$ 板
- 9 直線偏光膜
- 11、21 液晶セル
- 14a、14b、24a、24b、33a、33b 透明電極を有する基板
- 12、22a、22b、32 ディレクタ領域（場）
- 16、26a、26b、36 表面接触ディレクタ
- 13、28a、28b、38 バルクディレクタ
- 15、29、35 角度
- 17、18、20、27、34 光線
- 23 中心線
- 51 導入側フィルムの中央線
- 52 次工程に送られるフィルムの中央線
- 53 フィルム保持手段の軌跡（左）
- 54 フィルム保持手段の軌跡（右）
- 55 導入側フィルム
- 56 次工程に送られるフィルム

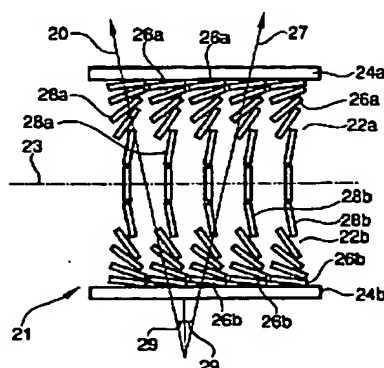
34

- 57、57' 左右のフィルム保持開始（噛み込み）点
- 58、58' 左右のフィルム保持手段からの離脱点
- 61 導入側フィルムの中央線
- 62 次工程に送られるフィルムの中央線
- 63 フィルム保持手段の軌跡（左）
- 64 フィルム保持手段の軌跡（右）
- 65 導入側フィルム
- 66 次工程に送られるフィルム
- 67、67' 左右のフィルム保持開始（噛み込み）点
- 68、68' 左右のフィルム保持手段からの離脱点
- 73、83、93、103 フィルム保持手段の軌跡（左）
- 74、84、94、104 フィルム保持手段の軌跡（右）
- 75、85、95、105 導入側フィルム
- 76、86、96、106 次工程に送られるフィルム
- 171 吸収軸（延伸軸）
- 172 長手方向
- 181 吸収軸（延伸軸）
- 182 長手方向
- (イ) フィルム導入方向
- (ロ) 次工程へのフィルム搬送方向
- (a) フィルムを導入する工程
- (b) フィルムを延伸する工程
- (c) 延伸フィルムを次工程へ送る工程
- A1 フィルムの保持手段への噛み込み位置とフィルム延伸の起点位置（実質保持開始点：右）
- B1 フィルムの保持手段への噛み込み位置（左）
- C1 フィルム延伸の起点位置（実質保持開始点：左）
- Cx フィルム離脱位置とフィルム延伸の終点基準位置（実質保持解除点：左）
- Ay フィルム延伸の終点基準位置（実質保持解除点：右）
- |L1-L2| 左右のフィルム保持手段の行程差
- W フィルムの延伸工程終端における実質幅
- θ 延伸方向とフィルム進行方向のなす角

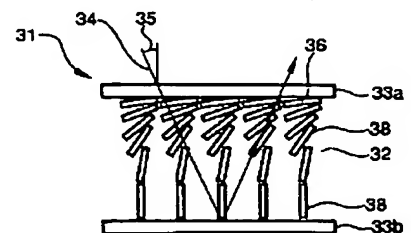
【図1】



【図2】

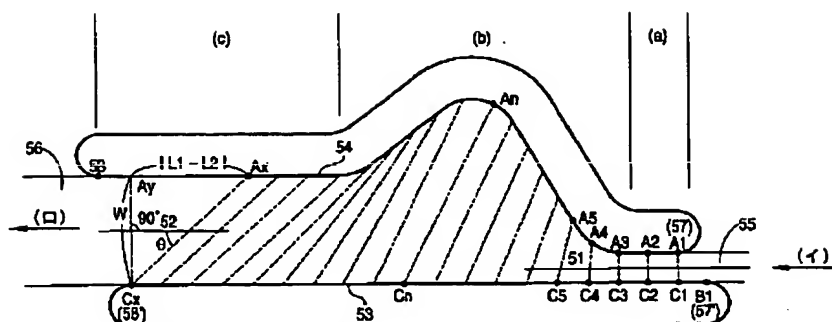


【図3】

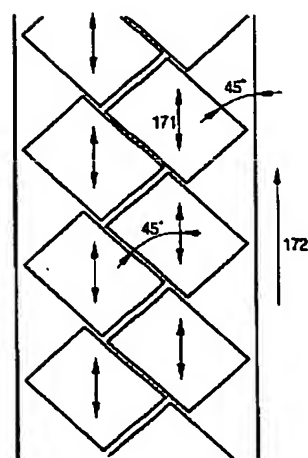


(19)

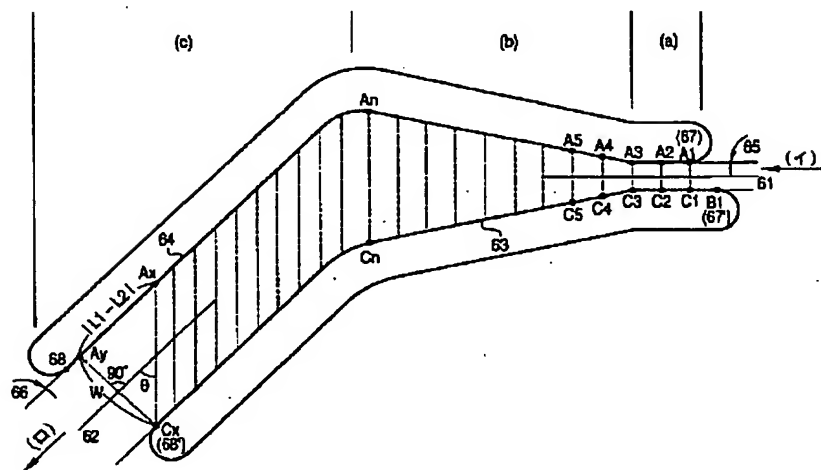
【図4】



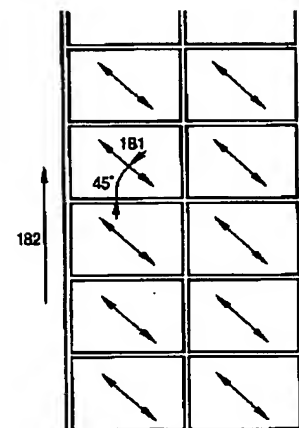
【図10】



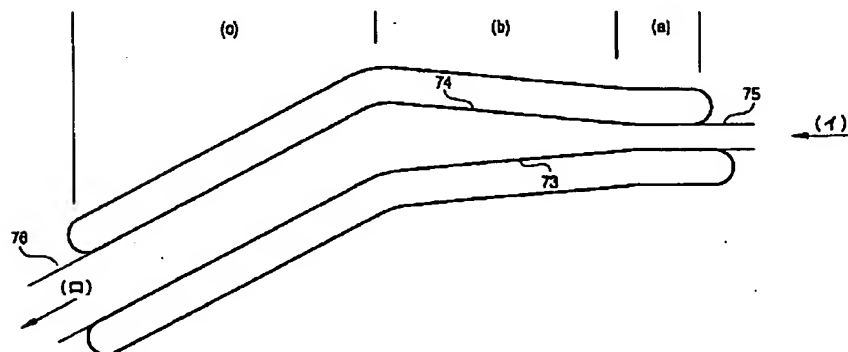
【図5】



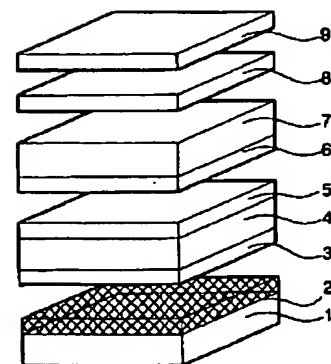
【図11】



【図6】

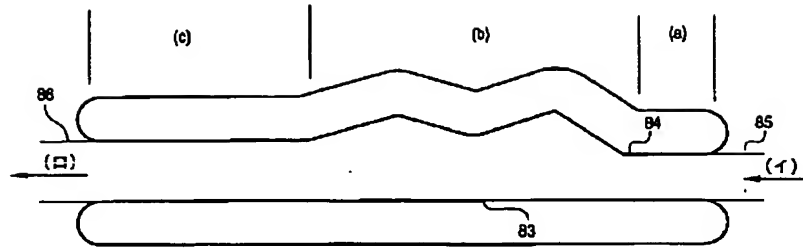


【図12】

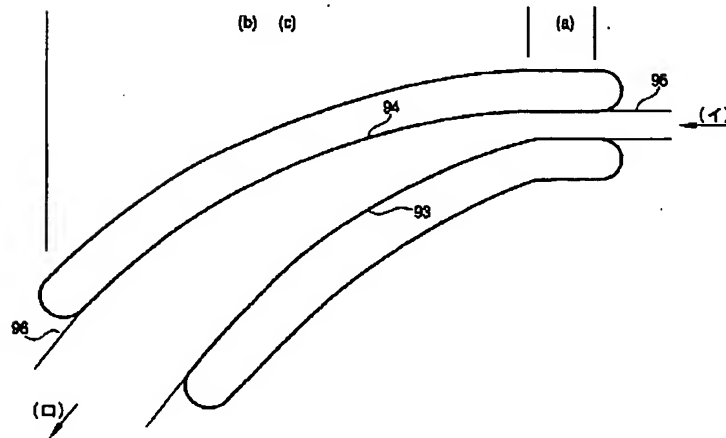


(20)

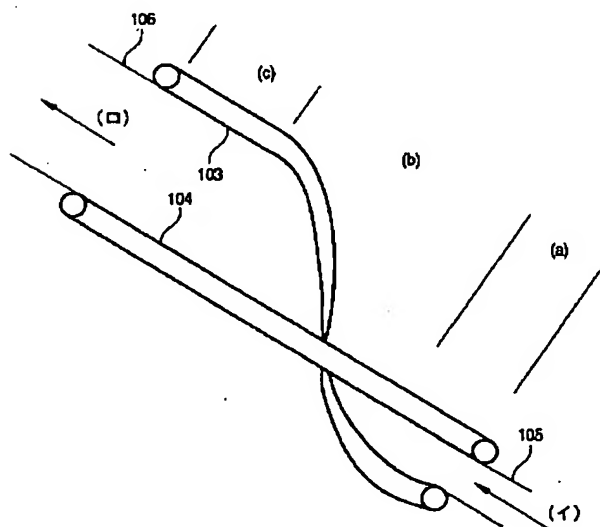
【図7】



【図8】



【図9】



(21)

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

B 2 9 L 7:00

B 2 9 L 7:00

11:00

11:00

Fターム(参考) 2H049 BA02 BA06 BA07 BB03 BB43
RR65 BC03 BC13 BC14 BC22
2H091 FA08 FA11 FD10 FD12 HA06
LA03 LA11 LA12 LA13 LA16
4F210 AA19 AE10 AG01 AH73 QC02
QD01 QG01 QG18